

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner
US Department of Commerce
United States Patent and Trademark
Office, PCT
2011 South Clark Place Room
CP2/5C24
Arlington, VA 22202
ETATS-UNIS D'AMERIQUE
in its capacity as elected Office

Date of mailing: 09 November 2000 (09.11.00)	
International application No.: PCT/JP00/01866	Applicant's or agent's file reference: RDC-16M/PCT
International filing date: 27 March 2000 (27.03.00)	Priority date: 30 April 1999 (30.04.99)
Applicant: KOHIKI, Shigemi et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International preliminary Examining Authority on:
25 August 2000 (25.08.00)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was
☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer: J. Zahra Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	---

THIS PAGE BLANK (USPTO)

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE
COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL
APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

To:

MIYAMOTO, Harumi
Hougaku Building 7F
19-14, Toranomon 1-chome
Minato-ku
Tokyo 105-0001
JAPON

Date of mailing (day/month/year) 09 November 2000 (09.11.00)		
Applicant's or agent's file reference RDC-16M/PCT		IMPORTANT NOTICE
International application No. PCT/JP00/01866	International filing date (day/month/year) 27 March 2000 (27.03.00)	
Priority date (day/month/year) 30 April 1999 (30.04.99)		
Applicant JAPAN-SCIENCE AND TECHNOLOGY CORPORATION et al		

1. Notice is hereby given that the International Bureau has communicated, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this Notice:
KR,US

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present Notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:
EP

The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

3. Enclosed with this Notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on 09 November 2000 (09.11.00) under No. WO 00/66496

REMINDER REGARDING CHAPTER II (Article 31(2)(a) and Rule 54.2)

If the applicant wishes to postpone entry into the national phase until 30 months (or later in some Offices) from the priority date, a demand for international preliminary examination must be filed with the competent International Preliminary Examining Authority before the expiration of 19 months from the priority date.

It is the applicant's sole responsibility to monitor the 19-month time limit.

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination.

REMINDER REGARDING ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE (Article 22 or 39(1))

If the applicant wishes to proceed with the international application in the national phase, he must, within 20 months or 30 months, or later in some Offices, perform the acts referred to therein before each designated or elected Office.

For further important information on the time limits and acts to be performed for entering the national phase, see the Annex to Form PCT/IB/301 (Notification of Receipt of Record Copy) and Volume II of the PCT Applicant's Guide.

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer J. Zahra
Facsimile No. (41-22) 740.14.35	Telephone No. (41-22) 338.83.38

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference RDC-16M/PCT	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/JP00/01866	International filing date (day/month/year) 27 March 2000 (27.03.00)	Priority date (day/month/year) 30 April 1999 (30.04.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C01G 15/00, 9/00		
Applicant JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY CORPORATION		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of 3 sheets, including this cover sheet.

☒ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of 5 sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

RECEIVED
MAR 20 2002
TC 1700

Date of submission of the demand 25 August 2000 (25.08.00)	Date of completion of this report 17 May 2001 (17.05.2001)
Name and mailing address of the IPEA/JP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP00/01866

I. Basis of the report

1. With regard to the elements of the international application:*

- ☐ the international application as originally filed
- ☒ the description:
pages 2,3,6-17, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages 1,1/1,4,5, filed with the letter of 08 November 2000 (08.11.2000)
- ☒ the claims:
pages _____, as originally filed
pages _____, as amended (together with any statement under Article 19
pages _____, filed with the demand
pages 2,3, filed with the letter of 08 November 2000 (08.11.2000)
- ☒ the drawings:
pages 1/19-19/19, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the sequence listing part of the description:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____

2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language _____ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☒ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☒ the claims, Nos. 1
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP00/01866

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	2,3	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	2,3	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	2,3	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

Claims 2 and 3

Documents 1-4 cited in the international search report do not describe a compound in which elements selected from a group consisting of alkali metals and transition metals are introduced into vacant lattice points of a crystal of In_2O_3 having an Sc_2O_3 type translation structure and a compound in which H is introduced into vacant lattice points of a hexagonal wurtzite-type ZnO crystal. By introducing an alkali metal atom such as Li, or a transition metal atom such as Cu into the vacant lattice points of a crystal of In_2O_3 having an Sc_2O_3 type translation structure and a hexagonal wurtzite-type ZnO crystal, the present invention has the effect of improving the dependency of the electrical resistance rate on electrical field strength, magnetic properties and the like.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/01866

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C01G1/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C01G1/00, C01G9/00, C01G15/00, C01B13/14, C01B13/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2000	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
EX	JP, 2000-95523, A (Ricoh Company, Ltd.), 04 April, 2000 (04.04.00), Claims (Family: none)	1
AP	US, 6030507, A (W.C.Heraeus GmbH & Co.KG), 29 February, 2000 (29.02.00), Claims; Column 2, lines 21 to 37; example &	1, 2
A	JP, 11-11946, A (WC Heraeus GMBH), 19 January, 1996 (19.01.96), Claims; Par. No. [0008], implementation example & EP, 879791, A & DE, 19721649, A & CN, 1208018, A & KR, 98087288, A	
A	JP, 10-095622, A (Westech Systems, Inc.), 19 January, 1996 (19.01.96), Claims; Par. No. [0007], implementation example (Family: none)	1, 2
A	US, 5622653, A (Hoya Corporation), 22 April, 1997 (22.04.97), Claims; Column 9, lines 22 to 67; Column 15, lines 19 to	1-3

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
19 June 2000 (19.06.00)Date of mailing of the international search report
04 July, 2000 (14.07.00)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/01866

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

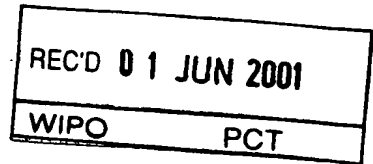
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	58; Column 26, lines 23 to 34 & JP, 8-245220, A (Hoya Corporation), 24 September, 1996 (24.09.96), Claims; Par. Nos. [0041] to [0044], [0073], [0084], [0113] & EP, 686982, A & US, 5681671, A & US, 5843341, A	

特 許 協 力 条 約

PCT

国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)
[PCT36条及びPCT規則70]



出願人又は代理人 の書類記号 RDC-16M/PCT	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知(様式PCT/IPEA/416)を参照すること。		
国際出願番号 PCT/JP00/01866	国際出願日 (日.月.年) 27.03.00	優先日 (日.月.年) 30.04.99	
国際特許分類(IPC) Int.Cl ⁷ C01G15/00, C01G 9/00			
出願人(氏名又は名称) 科学技術振興事業団			

1. 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条(PCT36条)の規定に従い送付する。	
2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 3 ページからなる。	
<input checked="" type="checkbox"/> この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関に対してした訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面も添付されている。 (PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照) この附属書類は、全部で 5 ページである。	
3. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。	
I	<input checked="" type="checkbox"/> 国際予備審査報告の基礎
II	<input type="checkbox"/> 優先権
III	<input type="checkbox"/> 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成
IV	<input type="checkbox"/> 発明の単一性の欠如
V	<input checked="" type="checkbox"/> PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明
VI	<input type="checkbox"/> ある種の引用文献
VII	<input type="checkbox"/> 国際出願の不備
VIII	<input type="checkbox"/> 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 25.08.00	国際予備審査報告を作成した日 17.05.01		
名称及びあて先 日本国特許庁(IPEA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官(権限のある職員) 大工原 大二	4G	9343
電話番号 03-3581-1101		内線 3416	

様式PCT/IPEA/409(表紙)(1998年7月)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

I. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に
 応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。
 PCT規則70.16, 70.17)

☐ 出願時の国際出願書類

☒ 明細書 第 2, 3, 6-17 ページ、 出願時に提出されたもの
 明細書 第 _____ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
 明細書 第 1, 1/1, 4, 5 ページ、 08.11.00 付の書簡と共に提出されたもの

☒ 請求の範囲 第 _____ 項、 出願時に提出されたもの
 請求の範囲 第 _____ 項、 PCT19条の規定に基づき補正されたもの
 請求の範囲 第 _____ 項、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
 請求の範囲 第 2, 3 項、 08.11.00 付の書簡と共に提出されたもの

☒ 図面 第 1/19-19/19 ページ/図、 出願時に提出されたもの
 図面 第 _____ ページ/図、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
 図面 第 _____ ページ/図、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの

☐ 明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 出願時に提出されたもの
 明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
 明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である _____ 語である。

- ☐ 国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)にいう翻訳文の言語
☐ PCT規則48.3(b)にいう国際公開の言語
☐ 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3にいう翻訳文の言語

3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

- ☐ この国際出願に含まれる書面による配列表
☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された書面による配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった
☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

☐ 明細書 第 _____ ページ
☒ 請求の範囲 第 1 項
☐ 図面 図面の第 _____ ページ/図

5. ☐ この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならず、本報告に添付する。)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条（PCT35条(2)）に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性 (N)

請求の範囲 2, 3

有

請求の範囲

無

進歩性 (IS)

請求の範囲 2, 3

有

請求の範囲

無

産業上の利用可能性 (IA)

請求の範囲 2, 3

有

請求の範囲

無

2. 文献及び説明 (PCT規則70.7)

請求項 2, 3 について

国際調査報告で引用された文献1-4には、 Sc_2O_3 型の並進構造の In_2O_3 結晶の空格子点にアルカリ金属または遷移金属から選択される元素を導入した化合物及び六方晶ウルツァイト型結晶の ZnO の空格子点にHを導入した化合物について記載されていない。本願発明は Sc_2O_3 型の並進構造の In_2O_3 結晶、六方晶ウルツァイト型結晶の ZnO の空格子点にアルカリ金属原子、例えばLi、遷移金属元素、例えばCuを導入することによって、電器抵抗率の電界強度依存性、磁気特性などを改善することができるという効果を有するものである。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

明 細 書

空格子点に位置および濃度制御してドーパントを導入した化合物

技術分野

本発明は、化学量論比組成が $A_x B_y$ で表される結晶（式中 A は陽イオン、 B は陰イオンである。）の空格子点に、位置制御的および／または濃度制御的に原子 C を導入することによって、電氣的、光学的、半導体特性およびこれらを組み合わせた特性を変性した化合物、具体的には、 Sc_2O_3 型の並進対称結晶構造の In_2O_3 結晶の空格子点に、ドーパントとして浅い準位や深い準位を作るアルカリ金属、例えば Li や、遷移金属元素、例えば Cu を導入して電気抵抗率の電界強度依存性、磁気特性などを改善した化合物であり、また、六方晶ウルツァイト型結晶の ZnO の空格子点に H を導入し電気伝導率を改善した化合物に関する。

本明細書において、空格子点とは、周期的な格子中に見られる無秩序なエラー、つまり格子欠陥、即ち通常原子があるべき位置に原子がない、というのではなく、並進対称性を満たす周期性をもった結晶群、例えば酸化スカンジウム型の周期性を持つ格子を作る形でドーパ原子が侵入する、並進対称性を満たす格子点であるがそもそも原子が不在（空）の格子点を指し、本発明において、原子 C のドーパを侵入型ドーパという。

背景技術

THIS PAGE BLANK (USPTO)

1 / 1

一般に、化学量論比組成 $A_x B_y$ で表される化合物結晶、例えば In_2O_3 結晶化合物は広いバンドギャップを持つ絶縁体であるが、これに対して、 Sn 等の 4 価あるいは 2 価になる原子（いわゆるドナー型原子）をドーピングすることにより電気伝導性を金属に匹敵する程度まで向上させることが提案されてきた。

そして、 In_2O_3 の薄膜は可視光透過性が高く、近赤外線から

THIS PAGE BLANK (USPTO)

を与えうるであろう原子をあらかじめ選択し、これを実際にドーピングすることにより所望する特性の化合物を設計、作製するものである。エネルギーバンド電子計算には、第一原理バンド計算、強結合近似バンド計算、クラスター電子構造計算などの手法を必要に応じて適宜用いた。

本発明の、前記一般式で表される化合物結晶の空格子点（新規物性発現を生じるべく設計された空格子点）に所望の原子を添加することにより所望の特性の化合物を得ることの発想は全く新しいものである。

従って、前記したように、従来のドーピング方法の置換型ドーピングと区別するために、本発明のドーピング方法を侵入型ドーピングという。

発明の開示

この発明は、 Sc_2O_3 型の並進対称結晶構造の In_2O_3 結晶の空格子点に、ドーパントとして浅い準位や深い準位を作るアルカリ金属、例えば Li や、遷移金属元素、例えば Cu を導入して電気抵抗率の電界強度依存性、磁気特性などを改善した化合物、また、六方晶ウルツァイト型結晶の ZnO の空格子点に H を導入し電気伝導率を改善した

THIS PAGE BLANK (USPTO)

化合物である。

図面の簡単な説明

第 1 図は、(a) - (d) は $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Li}_x$ [$x = 0$ (a), 0.2 (b), 0.5 (c), 1.0 (d)] の粒子の状態の二次電子(走査電子顕微鏡: SEM)像であり、Li 添加量の増加に伴う粒子径の変化を示し、 $x = 0.2$ の (e) は粒子の八面体成長途中の様子を示す。各図の下にスケールを示す。

第 2 図は、 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Li}_x$ ($x = 0, 0.2, 0.5, 1.0$) に関する X 線回折パターンを示す。

第 3 図は、面間隔から求めた各試料の格子定数を示す。

第 4 図は、 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Li}_x$ [$x = 0$ (a), 0.2 (b), 1.0 (c)] の拡散反射スペクトルによる光吸収特性を示す。a e は吸収端部 (バンドギャップに対応) を意味する。

第 5 図は、添加量と吸収端のシフトの関係

第 6 図は、結晶における浸入型ドーパントの位置とそれに対するバンド電子構造。①は In_2O_3 完全結晶の全状態密度。②は 8 a サイトに 1 個。③は 2 つの 8 a サイトに Li を添加した場合を、そして ④および ⑤は 2 つの 16 c サイトに Li を添加した、3 配位の場合、6 配位の場合の In_2O_3 結晶の全状態密度および Li 2 s 軌道の部分状態密度。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

請求の範囲

1. (削除)
2. (補正後) Sc_2O_3 型の並進対称結晶構造の In_2O_3 結晶の空格子点にアルカリ金属または遷移金属から選択される元素を導入した化合物。
3. (補正後) 六方晶ウルツァイト型結晶の ZnO の空格子点に H を導入した化合物。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

E P



P C T

国際調査報告

(法 8 条、法施行規則第40、41条)
〔P C T 1 8 条、P C T 規則43、44〕

出願人又は代理人 の書類記号 RDC-16M/PCT	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(P C T / I S A / 2 2 0) 及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 P C T / J P 0 0 / 0 1 8 6 6	国際出願日 (日.月.年) 2 7 . 0 3 . 0 0	優先日 (日.月.年) 3 0 . 0 4 . 9 9
出願人 (氏名又は名称) 科学技術振興事業団		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条 (P C T 1 8 条) の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない (第 I 欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している (第 II 欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は、 ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第 III 欄に示されているように、法施行規則第47条 (P C T 規則38.2(b)) の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から 1 カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 1 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。

☐ なし

☒ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ C01G1/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ C01G1/00, C01G9/00, C01G15/00, C01B13/14, C01B13/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2000年
日本国登録実用新案公報 1994-2000年
日本国実用新案登録公報 1996-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
EX	JP, 2000-95523, A(株式会社リコー) 04. 4月. 2000(04. 04. 00)特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1
PA	US, 6030507, A(W. C. Heraeus GmbH & Co. KG) 29. 2月. 2000(29. 02. 00)特許請求の範囲, 第2欄第21-37行, 実施例	1, 2
A	& JP, 11-11946, A(グー ツー ヘルース ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクテル ハフツング) 19. 1月. 1996(19. 01. 96)特許請求の範囲, 【0008】 欄, 実施例 &EP, 879791, A&DE, 19721649, A&CN, 1208018, A&KR, 98087288, A	

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 19. 06. 00

国際調査報告の発送日 04.07.00

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
大工原 大二


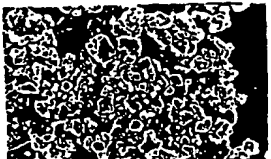



4G 9343

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

THIS PAGE BLANK (USPTO)

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 10-095622, A(株式会社エステック) 19. 1月. 1996(19. 01. 96)特許 請求の範囲, 【0007】 欄, 実施例 (ファミリーなし)	1, 2
A	US, 5622653, A(Hoya Corporation) 22. 4月. 1997(22. 04. 97)特許請求 の範囲, 第9欄第22-67行, 第15欄第19-58行, 第26欄第23-34行 & JP, 8-245220, A(ホーヤ株式会社) 24. 9月. 1996(24. 09. 96)特許請求 の範囲, 【0041】 - 【0044】 , 【0073】 , 【0084】 , 【0113】 &EP, 686982, A&US, 5681671, A&US, 5843341, A	1 - 3

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(51) 国際特許分類7 C01G 1/00	A1	(11) 国際公開番号 WO00/66496 (43) 国際公開日 2000年11月9日(09.11.00)
(21) 国際出願番号 PCT/JP00/01866 (22) 国際出願日 2000年3月27日(27.03.00) (30) 優先権データ 特願平11/123829 1999年4月30日(30.04.99) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 科学技術振興事業団 (JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY CORPORATION)[JP/JP] 〒332-0012 埼玉県川口市本町四丁目1番8号 Saitama, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 古曳重美(KOHIKI, Shigemi)[JP/JP] 〒803-0835 福岡県北九州市小倉北区井堀2-1-13-301 Fukuoka, (JP) 清島隆太(KIYOSHIMA, Ryuta)[JP/JP] 〒854-0057 長崎県諫早市平山町841-1-107 Nagasaki, (JP) 松嶋茂憲(MATSUSHIMA, Shigenori)[JP/JP] 〒802-0982 福岡県北九州市小倉南区山手1-18-12 Fukuoka, (JP)		佐々木晶邦(SASAKI, Masakuni)[JP/JP] 〒804-0011 福岡県北九州市戸畑区中原西2-17-10-402 Fukuoka, (JP) (74) 代理人 弁理士 宮本晴視(MIYAMOTO, Harumi) 〒105-0001 東京都港区虎ノ門一丁目19番14号 邦楽ビル 7階 Tokyo, (JP) (81) 指定国 KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE) 添付公開書類 国際調査報告書
(54) Title: COMPOUND HAVING DOPANT INTRODUCED INTO VACANT LATTICE POINT WHILE CONTROLLING POSITION AND CONCENTRATION (54) 発明の名称 空格子点に位置および濃度制御してドーパントを導入した化合物 (57) Abstract A compound obtained by incorporating atoms Cz into vacant lattice points of a crystal represented by the general formula A_xB_y (wherein A is a cation; B is an anion; and x and y satisfy an electrically neutral stoichiometric ratio) while controlling the introduction with respect to position and/or concentration (C is an atom capable of forming an ion which has an arbitrary valence and is introduced into a vacant lattice point of the crystal of the compound A_xB_y ; and z is from 0 to the number corresponding to the concentration of vacant lattice points in A_xB_y). <div style="display: flex; flex-wrap: wrap; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;">  <p>(a) 2.0 μm</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>(b) 2.0 μm</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>(c) 2.0 μm</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>(d) 2.0 μm</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>(e) 1.0 μm</p> </div> </div>		

一般式 $A_x B_y$ で表される結晶（式中 A は陽イオン、 B は陰イオンであり、 x と y は電氣的に中性な化学量論量比を満たす。）の空格子点に位置的および／または濃度的に制御して原子 C_z を導入した化合物（ C は化合物 $A_x B_y$ 結晶中の空格子位置に導入する任意の価数のイオン形成しうる原子であり、 z は零から、 $A_x B_y$ の空格子点濃度に対応する値までをとる。）。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AG	アンティグア・バーブーダ	DZ	アルジェリア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AL	アルバニア	EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AU	オーストラリア	FR	フランス	LS	レソト	SK	スロヴァキア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BE	ベルギー	GE	グルジア	MA	モロッコ	TD	チャード
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BJ	ベナン	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BR	ブラジル	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TR	トルコ
BY	ベラルーシ	GW	ギニア・ビサウ			TT	トリニダード・トバゴ
CA	カナダ	HR	クロアチア	ML	マリ	TZ	タンザニア
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CH	スイス	IE	アイルランド	MW	マラウイ	US	米国
CI	コートジボアール	IL	イスラエル	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CM	カメルーン	IN	インド	MZ	モザンビーク	VN	ヴェトナム
CN	中国	IS	アイスランド	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラヴィア
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NL	オランダ	ZA	南アフリカ共和国
CU	キューバ	JP	日本	NO	ノルウェー	ZW	ジンバブエ
CY	キプロス	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド		
CZ	チェッコ	KG	キルギスタン	PL	ポーランド		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク	KR	韓国	RO	ルーマニア		

明 細 書

空格子点に位置および濃度制御してドーパントを導入した化合物

技術分野

本発明は、化学量論比組成が $A_x B_y$ で表される結晶（式中 A は陽イオン、 B は陰イオンである。）の空格子点に、位置制御的および／または濃度制御的に原子 C を導入することによって、電氣的、光学的、半導体特性およびこれらを組み合わせた特性などを変性した化合物に関する。

本明細書において、空格子点とは、周期的な格子中に見られる無秩序なエラー、つまり格子欠陥、即ち通常原子があるべき位置に原子がない、というのではなく、並進対称性を満たす周期性をもった結晶群、例えば酸化スカンジウム型の周期性を持つ格子を作る形でドーパ原子が侵入する、並進対称性を満たす格子点であるがそもそも原子が不在（空）の格子点を指し、本発明において、原子 C のドーパを侵入型ドーパという。

背景技術

一般に、化学量論比組成 $A_x B_y$ で表される化合物結晶、例えば In_2O_3 結晶化合物は広いバンドギャップを持つ絶縁体だが、これに対して、 S_n 等の 4 価あるいは 2 価になる原子（いわゆるドナー型原子）をドーパすることにより電気伝導性を金属に匹敵する程度まで向上させることが提案されてきた。

そして、 In_2O_3 の薄膜は可視光透過性が高く、近赤外線から

2

赤外光の波長領域を反射するために、その特性を利用して液晶ディスプレイや薄膜太陽電池の透明電極などとして利用されてきている。

しかしながら、前記ドーピングによる特性の修飾は、 In^{3+} 副格子点に置換固溶した Sn^{4+} や酸素空孔がドナーとして働くことによって起こるものと考えられているけれども、詳細には説明がされておらず、従って再現性および安定性についての理論的説明が難しい。この難しさは、例えば In_2O_3 結晶が複雑な結晶構造であること（第9図の（I）～（III）のオクタントが同図（b）のように8つ配列した構造であり、図（a）はその3単位を配置した場合を示している。）、および単位構造中に含まれる原子数が多く、これらの原子がドーピングと関連を持ってくることによる。

そこで、本発明者等は、前記化学量論比組成の結晶化合物を再現性および安定性がよく、結晶構造中に位置的および／または濃度的に制御して原子、イオンの状態で、例えば一価イオンの Li^+ や Cu^{2+} を、例えば In_2O_3 結晶に添加して所望の特性を持つ化合物を得る方法の開発が、物質設計の上で重要であると考えた。

従って、本発明の課題は、化学量論比組成が $A_x B_y$ で表される結晶（式中Aは陽イオン、Bは陰イオンである。）に、位置的および／または濃度的に制御して原子または前記原子のイオンを添加した化合物を提供すること、換言すれば、前記化学量論比組成が $A_x B_y$ で表される結晶に位置的および／または濃度的に制御して原子、前記原子のイオンを添加する方法を開発することである。

本発明者らは、空格子点 (vacant sites)、例えば Sc_2O_3 型結晶格子の構造を有する In_2O_3 は、そもそもワイコフ表記で 8a、8b、16b、24d、48e の格子点を有するが、そのうち原子で占有されている格子点は 8b と 24d (何れも In) と 48e (酸素) であり、8a と 16c の格子点は原子に占有されていない。このように化学量論比組成と並進対称性を満たす格子の構造の中で、もとより原子で満たされていない格子点を空格子点と呼ぶ、これは勿論原子が存在すべき位置に存在しない結晶欠陥 (これは化学量論比組成を実現できない付加的なものであるが) とは異なり、結晶構造において本質的な格子点である、に原子をドーピングする方法を確立することにより、前記本発明の課題を解決したものである。例えば In_2O_3 結晶に典型金属元素の Li 又は遷移金属の Cu を添加することによりバリスター特性又は遷移金属による磁気特性を持たせ、ドーピング原子を選択すること等により所望に特性の化合物を設計できるものである。また、 ZnO の空格子点に H をドーピングすることにより電子導電性を改善するといったように、一般式 A_xB_y で表される結晶各種化合物の結晶の空格子点に例えば半径 r の原子が最密充填構造を取るときの八面体孔、四面体孔の最大半径はそれぞれ $0.4r$ 、 $0.2r$ となるが、問題とする化合物の結晶構造の幾何学的条件から制限される範囲内の原子半径を持ち、且つ所要の電子的特性を与える原子種、例えばバリスタ的特性を得たいときにはイオン結合的な s 電子系を、高い電子伝導性を得たいときには共有結合的な d 電子系をそれぞれ選ぶことになるが、それぞれを各種母体結晶中の空格子点に配置してエネルギーバンド電子構造計算を行い所期の特性

を与えうるであろう原子をあらかじめ選択し、これを実際にドーピングすることにより所望する特性の化合物を設計、作製するものである。エネルギーバンド電子構造計算には、第一原理バンド計算、強結合近似バンド計算、クラスター電子構造計算などの手法を必要に応じて適宜用いた。

本発明の、前記一般式で表される化合物結晶の空格子点（新規物性発現を生じるべく設計された空格子点）に所望の原子を添加することにより所望の特性の化合物を得ることの発想は全く新しいものである。

従って、前記したように、従来のドーピング方法の置換型ドーピングと区別するために、本発明のドーピング方法を侵入型ドーピングという。

発明の開示

この発明は、一般式 $A_x B_y$ で表される結晶（式中 A は陽イオン、 B は陰イオンであり、 x と y は電気的中性を満たす化学量論量を満たす。）の空格子点に原子 C_z を導入した化合物（ C は化合物 $A_x B_y$ 結晶中の空格子点に導入される任意の価数のイオン形成しうる原子であり、 z は零から、 $A_x B_y$ の空格子点濃度に対応する値までをとる。）であり、好ましくは、 $A_x B_y$ が Ln_2O_3 であり、 C が H 、 Li 、 Na 、 K 、 Rb 、 Cs 、 Cu 、 Ag 、 Be 、 Mg 、 Ca 、 Zn 、 Cd 、 Hg 、 B 、 Al 、 Sc 、 Ga 、 Y 、 Ti 、 Ge 、 Zr 、 Pb 、 N 、 P 、 V 、 As 、 Nb 、 Sb 、 S 、 Cr 、 Se 、 Mo 、 Te 、 W 、 F 、 Cl 、 Mn 、 Br 、 I 、 Re 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Ru 、 Os 、 Ir 、 Pt 、 Tb からなる群から選択される少なくとも1つの元素であることを特徴とす

る前記化合物であり、ドーパントとして浅い準位や深い準位を作るアルカリ金属元素、例えばLiや、遷移金属元素、例えばCuを導入し電気抵抗率の電界強度依存性、磁気特性などを改善した前記化合物であり、また、 $A_x B_y$ が、 In_2O_3 、又はZnOでありCが、Li、Cu又はHである上記の化合物である。

図面の簡単な説明

第1図は、(a)－(d)は $In_2O_3:Li_x$ [$x=0$ (a), 0.2 (b), 0.5 (c), 1.0 (d)] の粒子の二次電子(走査電子顕微鏡: SEM)像であり、Li添加量の増加に伴う粒子径の変化を示し、 $x=0.2$ の(e)は粒子の八面体成長途中の様子を示す。各図の下にスケールを示す。

第2図は、 $In_2O_3:Li_x$ ($x=0, 0.2, 0.5, 1.0$)に関するX線回折パターンを示す。

第3図は、面間隔から求めた各試料の格子定数を示す。

第4図は、 $In_2O_3:Li_x$ [$x=0$ (a), 0.2 (b), 1.0 (c)] の拡散反射スペクトルによる光吸収特性を示す。a eは光吸収端(バンドギャップに対応する)を意味する。

第5図は、添加量と吸収端のシフトの関係

第6図は、結晶における侵入型ドーパントの位置とそれに対するバンド電子構造。①は In_2O_3 完全結晶の全状態密度。②は8aサイトに1個。③は2つの8aサイトにLiを添加した場合を、そして④および⑤は2つの16cサイトにLiを添加した、3配位の場合、6配位の場合の In_2O_3 結晶の全状態密度およびLi 2s軌道の部分状態密度。

第 7 図は、 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Li}_x$ [$x=0$ (a), 0.2 (b), 1.0 (c)] の $\text{In } 3d$ (I), $\text{O } 1s$ (II) 内殻スペクトルを示す。

第 8 図は、 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Li}_x$ [$x=0$ (a), 0.2 (b), 1.0 (c)] の価電子帯スペクトルを示す。

第 9 図は、 In_2O_3 結晶の空間群は $Ia\bar{3}$ であり、C-希土型構造の立方晶単位格子は酸化物イオンが欠けた 8 個の螢石構造の単位格子の組み合わせから成る。その結晶構造を示す。(I) ~ (III) はオクタント。(a) は前記 3 つのオクタントの原子のみを示し。大きな斜線付 (陰付き) き \bigcirc は 8a サイトであり、原子または該原子のイオンドープ位置を示す。

第 10 図は、ドープ量の異なる試料の導電率と 200 度での N_2 中アニール時間の関係 [ドーズ量を 1×10^{15} 個 / cm^2 (C)、 1×10^{16} 個 / cm^2 (B)、 1×10^{17} 個 / cm^2 (A) とする]

第 11 図は、4 時間アニールした最大ドーズ量の膜の深さ方向の濃度分布を 2 次イオン質量分析した結果を示す。 $(^1\text{H} : ^{67}\text{Zn})$ により標準化)

第 12 図は、ランダムな粒子衝突を仮定して計算した ZnO 膜中の注入 H 原子深さ方向分布 (DR は損傷領域。DED は損傷エネルギー分布、PRD は照射領域分布、IR は注入領域)

第 13 図は、8a サイトに 1 個の $\text{Li} (\uparrow)$ を導入 (0, 0, 0) した In_2O_3 の結晶構造 [6 個の最接近接 $\text{O} (\text{Li}-0 \quad 2.23 \text{ \AA})$]

第 14 図は、8a サイトに 2 個の $\text{Li} (\uparrow)$ を導入 (0, 0, 0, 1/2, 1/2, 1/2) した In_2O_3 の結晶構造、[6 個の最接近接 $\text{O} (\text{Li}-0 \quad 2.23 \text{ \AA})$]

第 15 図は、16c サイトに 2 個の $\text{Li} (\uparrow)$ を導入 (x, x, x,

$1/2+x, 1/2-x, x$) した In_2O_3 の結晶構造 [3 個の最接近接 O ($\text{Li}-\text{O}$ 2.07 Å) 、 3 個の最接近 In ($\text{Li}-\text{In}$ 2.31 Å)]

第 16 図は、 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Cu}_x$ [$x = 0, 0.2, 0.5, 0.8, 1.0$ (CuO)] に関する X 線回折パターンを示す。

第 17 図は、 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Cu}_x$ [$x = 0, 0.2, 0.5, 0.8, 1.0$ (CuO)] に関する吸収スペクトルを示す。

第 18 図は、 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Cu}_x$ [$x = 0, 0.5$] の価電子帯スペクトルを示す。

第 19 図は、 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Cu}_x$ [$x = 0, 0.5, 1.0$ (CuO)] の磁化率 χ 及び温度 (K) 依存性を示す。温度 28 K 付近に Neel 温度を持つ磁気特性を示す。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明化合物の製造および特性を詳細に説明する。

1. In_2O_3 の結晶構造と空格子点への原子またはイオンのドーブ。

In_2O_3 の結晶系は酸化スカンジウム型に属する。

第 9 図に結晶を構成する原子が占める位置を示す。 In_2O_3 結晶の 8a や 16c は空サイトであり [例として第 9 図に 8a サイトを斜線 (影) 付の大きな O で示した。] 。この位置に種々の原子または該原子のイオン、例えば Li^+ イオン、これより更に小さなイオン半径を持つ Cu^{2+} を、位置制御、濃度制御して導入でき、 Li の導入により完全結晶と比較して、いずれの空サイト入れた場合にも価電子帯と伝導帯間のエネルギーギャップが減少することがわかった。また、このようなイオンをドーブした化合物はバ

リスター特性があることが確認された。他方、Cuのドーブにより自発磁化を示す磁気特性が現れることが確認された。

実施例

〔実施例 1〕

$\text{In}_2\text{O}_3:\text{Li}_x$ ($x=0-1.0$) の化合物を合成し、 In_2O_3 への Li 添加の効果を確認する。

1. 前記化合物の合成

InCl_3 を蒸留水に溶解させ、モル比で $[\text{Li}]/[\text{In}_2\text{O}_3]=0-1.0$ となるように Li^+ (LiCl 化合物として加える) を添加し、室温で 24 時間攪拌した。この溶液を乾燥した後、酸素気流中で 900°C 、1 時間焼成した。

得られた粉末について、走査型電子顕微鏡 (SEM) により組織観察を行い、X 線回折法により生成相の同定と格子定数の決定を行なった。

In_2O_3 立方格子の格子定数は 10.116 \AA から 10.163 \AA に増大し (第 3 図)、光吸収端のエネルギーが 2.72 eV から 2.68 eV に減少した (第 4 図)。

$x=0.5-1.0$ の範囲では格子定数と光吸収エネルギーはそれぞれ一定 (10.163 \AA と 2.68 eV) であった。

強結合近以エネルギーバンド計算より、 In_2O_3 結晶の $8a$ や $16c$ 空サイトに Li を導入 (第 13 図～第 15 図) すると、完全結晶と比較して、いずれも価電子帯と伝導帯間のエネルギーギャップが $0.2 \sim 1.1 \text{ eV}$ 減少することがわかった (第 6 図)。

これは、Li 添加による光学ギャップの減少を支持している。

$\text{In}_2\text{O}_3:\text{Li}_x$ ($x=0, 0.2, 1.0$) の内殻電子束縛エネルギーに変化は認められなかった。しかし、 Li 添加量の増大に伴う価電子帯全域にわたるスペクトル強度の増大が認められ、これは 8a サイトや 16c 空サイトに 2 個 Li を導入 (第 14 図、第 15 図) したバンド計算とよく一致していた。

第 1 図 (a) - (d) に $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Li}_x$ [$x=0$ (a), 0.2 (b), 0.5 (c), 1.0 (d)] の二次電子 (SEM) 像を示す。 $x=0$ では、約 $0.8\ \mu\text{m}$ 程度の微粒子が鎖状に連なっており、全体として無配向的に分布している。 $x=0.2$ では、約 $1.5\ \mu\text{m}$ 程度の比較的大きな粒子と微細な粒子が混在して観察される。 x が 0.5 以上では粒径が $2-3\ \mu\text{m}$ と増大し、その形状は正八面体的であった。 Li 添加量の増加に伴う粒子径の増大は、 Li が粒成長を促進していることを示唆している。

第 1 図 (e) には成長途中の八面体が捉えられており、微粒子同士が結合して八面体を形成しているのがわかる。 Li が表面で熔融層を形成し、それが微粒子同士をつなぐ接着剤として作用することによって粒成長が進行しているものと考えられる。

結晶構造

$\text{In}_2\text{O}_3:\text{Li}_x$ ($x=0, 0.2, 0.5, 1.0$) に関する X 線回折パターンを、第 2 図に示す。 x 値の増加とともに、回折ピークは低角側へシフトする傾向にあり、 Li 添加によって面間隔が広がっていることを示している。

$x=1.0$ においても、新たなピークが観察されないように Li_2O や LiInO_2 などに帰属される異相は検出されず、 In_2O_3 に帰属される回折ピークのみが観測された。

第3図には面間隔から求めた各試料の格子定数を示している。
 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Li}_x$ ($x=0$) の格子定数 $a = 10.116 \text{ \AA}$ は In_2O_3 のそれ [$a = 10.117 \text{ \AA}$: M. Marezio, *Acta Crystallogr.*, 20, 723 (1966)] と誤差範囲内で一致している。 $x=0.3$ までは Li 添加量の増加につれて格子定数 a がほぼ直線的に増大し、ベガードの法則 (Vegard 則: 固溶体、例えば $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Li}$ としての格子定数と溶媒、例えば In_2O_3 が純粋であったときの格子定数との差が一般に溶質原子 (Li) の濃度に比例する。) に従う傾向を示した。

In_2O_3 結晶の空間群は $Ia\bar{3}$ であり、C-希土型構造の立方晶単位格子は酸化物イオンが欠けた8個の螢石構造の単位格子の組み合わせから成る (第9図参照)。C-希土型構造では8bサイトと24dサイトを In 、48eサイトを O が占有しており、8aと16cサイトは空である。 Li^+ のイオン半径は 0.90 \AA であり、 In^{3+} のイオン半径: 0.94 \AA に近い。このため、 Li は8aあるいは16cサイトに存在しているものと考えられ、この予測は In_2O_3 に対する Li の固溶限界が $x=0.5$ 付近であることから支持される。 Li^+ が8aや16cサイトに導入されると、面心立方型配列を持つ In^{3+} との間に陽イオン同士の過剰な反発エネルギーが生じ、格子定数が伸長することになる。

なお、 Li 添加量が0.5以上では、格子定数が飽和していることから、 Li は格子内だけでなく粒界にも存在すると考えられる。

光学特性

$\text{In}_2\text{O}_3:\text{Li}_x$ ($x=0, 0.2, 1.0$) の拡散反射スペクトルを

第4図に示す。各試料の吸収端は約2.7 eVであり、外観は黄色味を帯びていた。これはH点と Γ 点との間の間接遷移によるものであり、

この値はWeierらによる実験結果とほぼ一致する。第5図に示すように、添加量の増加により吸収端がレッドシフトしたが、 $x = 0.5$ 以上で飽和した。

また、Li添加と共に吸収スペクトルの傾きが増大した。これは間接遷移にかかわる状態間のエネルギー差の減少と状態密度の増大によるものと推測される。

バンド計算

エネルギーバンド計算は、Liを8aサイトあるいは16cサイトに導入し、最近接相互作用のみを考慮して実施した。 In_2O_3 完全結晶の電子状態密度を第6図①、各サイトにLiを添加した In_2O_3 結晶の全状態密度およびLi 2s軌道の部分状態密度を第6図②-⑤に示している。各状態密度曲線の作成には0.2 eVの半価幅を持つGauss型関数を用いた。 In_2O_3 完全結晶ではIn 5s軌道が伝導帯の下端、O 2p軌道が価電子帯の上端をそれぞれ形成している。8aサイトの1つのサイトにLi導入（第13図）した場合第6図②および2つのサイトにLiを導入した場合第6図③に示すように完全結晶では見られない状態密度が伝導帯の下端や価電子帯に出現する。Liを1個導入した場合、伝導帯の下端にLi 2s反結合性軌道に起因する新しい状態密度が形成される。Liが2個の場合には、価電子帯上端から価電子帯全体にわたって新たな状態密度が現れる。第6図④および⑤には16cサイトにLiを2個導入したときの In_2O_3 の状態密度

を示す。8aサイトに2個のLiを導入した場合とほぼ同様の傾向が見られている。16cサイトにLiを2個導入するとき、配位数が3(Li-O)(d)の場合と比較して、 $6[(\text{Li}-\text{O}) \times 3, (\text{Li}-\text{In}) \times 3]$ の場合(e)は伝導帯下端に新しく大きな状態密度が形成され、全状態密度にも顕著な変化が生じている。

②～⑤に対応する結晶構造を第13図～第15図に示す。⑤の★と★★との間のエネルギー差が50meV程度より小さければ、ドーパントは浅い順位を形成し、価電子帯準位と伝導帯の底が重なり電荷担体が空の伝導帯のに入って高い導電性を示す。第二、第三相互作用まで含めることによりエネルギーギャップは実験値により近い値が得られると考えられる。8aサイト、16cサイトのいずれにおいても、Liを導入することにより、完全結晶では見られない状態密度が伝導帯の下端や価電子帯に生じ、エネルギーギャップが減少する傾向を示した。これは、Li添加によるエネルギーギャップの減少を支持している。これは、部分状態密度の比較からLi-O相互作用よりもIn-Liの金属-金属相互作用から生じていることがわかった。この場合のドーパントにより形成されたドナー準位と伝導帯のエネルギー差は、1.5eVであった。

X線光電子分光

$\text{In}_2\text{O}_3:\text{Li}_x$ ($x=0, 0.2, 1.0$)のIn 3d, O 1s内殻スペクトルを第7図に示す。Li添加量の増加にかかわらず、In 3dとO 1s電子の束縛エネルギーに変化は認められなかった。 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Li}_x$ ($x=0, 0.2, 1.0$)の価電子帯スペクトルを第8図に示す。Li添加量の増大に伴い、約1.0-8.5eV付

近のスペクトル強度が増大した。これは、8 a サイトや 16 c 空サイトに 2 個 Li を導入（第 14 図、第 15 図）したバンド計算と一致している。

均一薄膜の作製

前記で得られた侵入型ドーピングを行った In_2O_3 結晶をターゲットとして用いて、レーザーアブレーション法によりシリカガラスからなる基体上に前記結晶組成の薄膜を形成した。該薄膜について電圧－電流特性を調べたところバリスター特性を示すことが確認された。

なお、前記結晶の薄膜は、従来から In_2O_3 の薄膜を形成するのに用いられている、高周波スパッタ法、イオンビーム堆積法、ドーパント種と In の合金を原料とする電子ビーム蒸着法、抵抗加熱蒸着法、ドーパント種や In の低沸点金属有機化合物やハロゲン化物などを原料として用いる化学蒸気堆積（CVD）法など各種の方法などを採用することができ、また、真空を使わない膜の形成法である、ゾルゲル法による原料を用いたスピコート法、適度な粘度を有する有機化合物と混合した原料を用いたディップ法、ドクターブレード法、印刷法なども採用可能である。

〔実施例 2〕

イオン半径が実施例 1 の Li より更に小さい Cu をドーパ成分として用い、ドーパと得られる物質の特性を観察した。

X 線回折パターン（第 16 図）からは、Cu の添加に伴う格子定数の変化は認められなかった。

吸収スペクトル（第 18 図）からは、Cu 添加の増加に伴い、吸収端及び吸収ピークが低エネルギー側にシフトしていることが

確認された。このことから、Cuの In_2O_3 結晶へのドーブが確認された。

光吸収スペクトルの変化は、価電子帯および伝導帯における状態密度分布の変化を反映している。

遷移金属であるCuのドーブによる帯磁率の温度依存性を調べた。その結果、 $x = 0.5$ では、Cuの添加により28 K付近にNeel点を持つ反強磁性体を示すことが分かった。

〔実施例3〕

ZnOへのH添加の効果を確認する。

1. 前記化合物薄膜の合成とH添加

ZnOは六方晶ウルツァイト型結晶構造を取るもので、隣り合う四面体孔の一つは満たされておらず、実施例1で示した侵入型ドーピングの効果を再確認するのに好都合な物質の一つである。

本実施例では、侵入型ドーピングの効果を明らかにするために、先ず絶縁性のZnO薄膜を薄膜を作製し、これに半導体産業で不純物ドーピングに常用されているイオン注入法を用いてHを添加する。注入Hイオン数密度による電気伝導率の改善は、この添加したHが全元素中最小の半径を持つことや、HによるZnやOの置換が不可能なことから、上記空格子点に位置するようになった注入H原子のドーピング効果として解釈できることを示す。

具体的条件：

焼結したZnOターゲットを用い、rfマグネトロンスパッタリング法により、厚さ2マイクロメートルのZnO薄膜を堆積させる。

絶縁性（導電率は 10^{-7} S/cm 以下）のZnO薄膜を得るため、

スパッタリングガスに用いる Ar に 20 vol% の酸素ガス (O_2) を添加する。

勿論、基板は特に加熱せず常温で堆積を行うと、目的とする絶縁性の ZnO 薄膜が得られる。

膜中への H イオン注入は、H⁺ イオンを 100 keV に加速して薄膜に衝突させ、膜内部に侵入させる。ドーズ量を 1×10^{16} 個 / cm^2 から一桁ずつ増加させ、 1×10^{16} 個 / cm^2 、 1×10^{17} 個 / cm^2 とする。

イオン注入は回復不能の照射損傷発生を避けるため薄膜を常温の状態にして行うが、電気的活性化のため注入後にアニールが必要であることは言うまでもない。

ただ、本発明の侵入型ドーピングでは、通常置換型ドーピングで必要とされる 400 度のアニールではなく、200 度と言う低温のアニールで十分な低抵抗率化が達成される。これは、格子間位置にドーパントが存在するためであり、侵入型ドーピングでは小さな活性化エネルギーで効果が実現することになる。

第 10 図に示すように、 1×10^{16} 個 / cm^2 以上のドーピングにより導電率が劇的に改善され、 1×10^{17} 個 / cm^2 のドーズ量では $10^{-7} S / cm$ 以下から $10^3 S / cm$ へと 10 桁の導電率増大が観測された。

このとき測定されたキャリアー密度は $3 \times 10^{21} / cm^3$ であり、ZnO 結晶の数密度 $4 \times 10^{22} / cm^3$ と比較すると、約 10 % の高濃度ドーピングが実現したことになる。

この高い活性化率は、格子間位置にドーブした H が ZnO 結晶中で最近接の O と O-H 結合を擬似的に形成しドナーとして働き、

更に小さな活性化エネルギーで格子間位置を跳び回っていることによると考えられる。

これは第11図に示した深さ方向の二次イオン質量分析の結果

(H濃度は界面で高く、膜中ではほぼ平坦である。界面で高いH濃度は測定上の問題かもしれない。)からも容易に了解される。Hの活性化エネルギーが大きく局在しやすい場合は、第12図に示したように膜厚の中央付近でH濃度のピークが認められるはずである。

なお、前記結晶の薄膜は、従来からZnOの薄膜を形成するのに用いられている、高周波スパッタ法のみではなく、イオンビーム堆積法やドーパント種とZnの合金を原料とする電子ビーム蒸着法、抵抗加熱蒸着法、ドーパント種やZnの低沸点金属有機化合物やハロゲン化物などを原料として用いる化学蒸気堆積(CVD)法など各種の方法などを採用することができ、また、真空を使わない膜の形成法である、ゾルゲル法による原料を用いたスピコート法、適度な粘度を有する有機化合物と混合した原料を用いたディップ法、ドクターブレード法、印刷法なども採用可能である。

なお、具体例として In_2O_3 結晶およびZnO結晶の場合を示したが、他の結晶の空格子点への原子またはそのイオンの導入にも上記結晶薄膜の製法をそのまま乃至多少の変更を加えて採用することができる。更に、侵入ドーパ材料とし、Li、CuおよびHまたはこれらのイオン以外のものを用いても、前記した製法を採用することができる。

そして、得られる化合物の特性は、完全結晶構造と、該結晶への制御された濃度および/または制御された位置へのドーパ剤の

添加との関係や、ドーパ材料の選択により種々のものとする事ができる。

そして、得れる化合物の特性は、完全結晶構造と、該結晶への制御された濃度および／または制御された位置へのドーパ剤の添加との関係や、ドーパ材料の選択により種々のものとする事ができる。

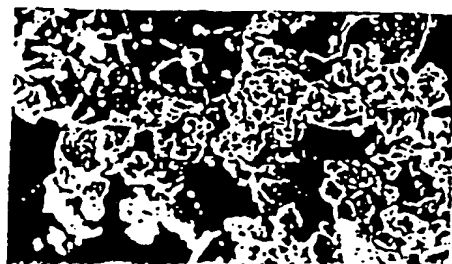
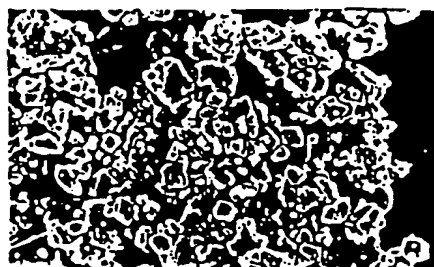
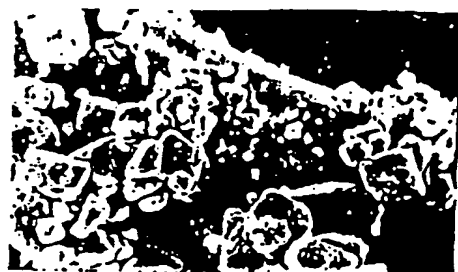
産業上の利用可能性

以上述べたように、本発明によれば、所望の特性、例えばバリスター特性、反強磁性、導電性など特性を持つ化合物を、安定的に且つ制御して得ることができる、という優れた作用・効果がもたらされる。

請求の範囲

1. 一般式 $A_x B_y$ で表される結晶（式中 A は陽イオン、 B は陰イオンであり、 x と y は電氣的に中性な化学量論量比を満たす。）の空格子点に原子 C_z を導入した化合物（ C は化合物 $A_x B_y$ 結晶中の空格子位置に導入さる任意の価数のイオンを形成しうる原子であり、 z は零から、 $A_x B_y$ の空格子点濃度に対応する値までをとる。）。
2. $A_x B_y$ が In_2O_3 であり、 C が H 、 Li 、 Na 、 K 、 Rb 、 Cs 、 Cu 、 Ag 、 Be 、 Mg 、 Ca 、 Zn 、 Cd 、 Hg 、 B 、 Al 、 Sc 、 Ga 、 Y 、 Ti 、 Ge 、 Zr 、 Pb 、 N 、 P 、 V 、 As 、 Nb 、 Sb 、 S 、 Cr 、 Se 、 Mo 、 Te 、 W 、 F 、 Cl 、 Mn 、 Br 、 I 、 Re 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Ru 、 Os 、 Ir 、 Pt 、 Tb からなる群から選択される少なくとも1つの元素であることを特徴とする請求項1に記載の化合物。
3. $A_x B_y$ が ZnO であり、 C が H であることを特徴とする請求項1に記載の化合物。

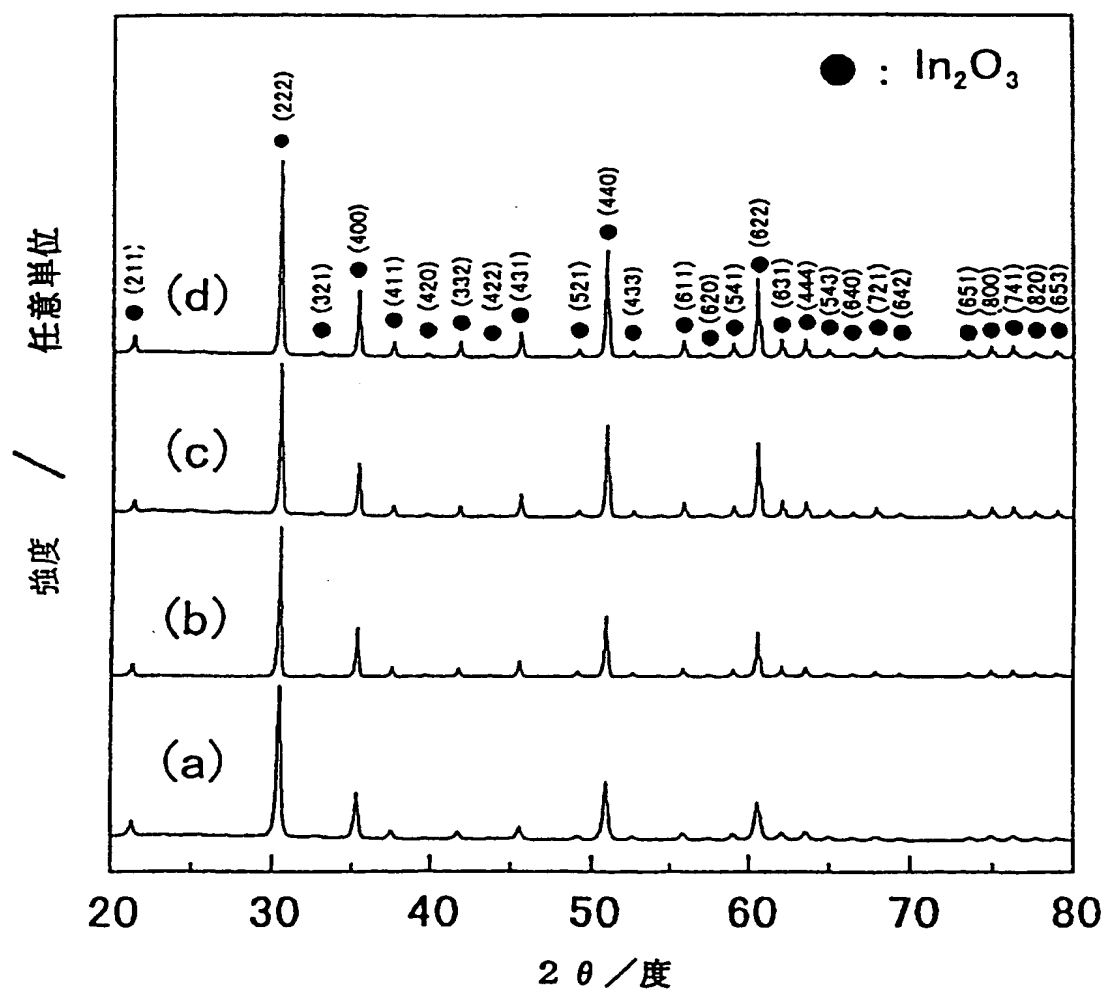
第 1 図

(a) 2.0 μm (b) 2.0 μm (c) 2.0 μm (d) 2.0 μm (e) 1.0 μm

THIS PAGE BLANK (USPTO)

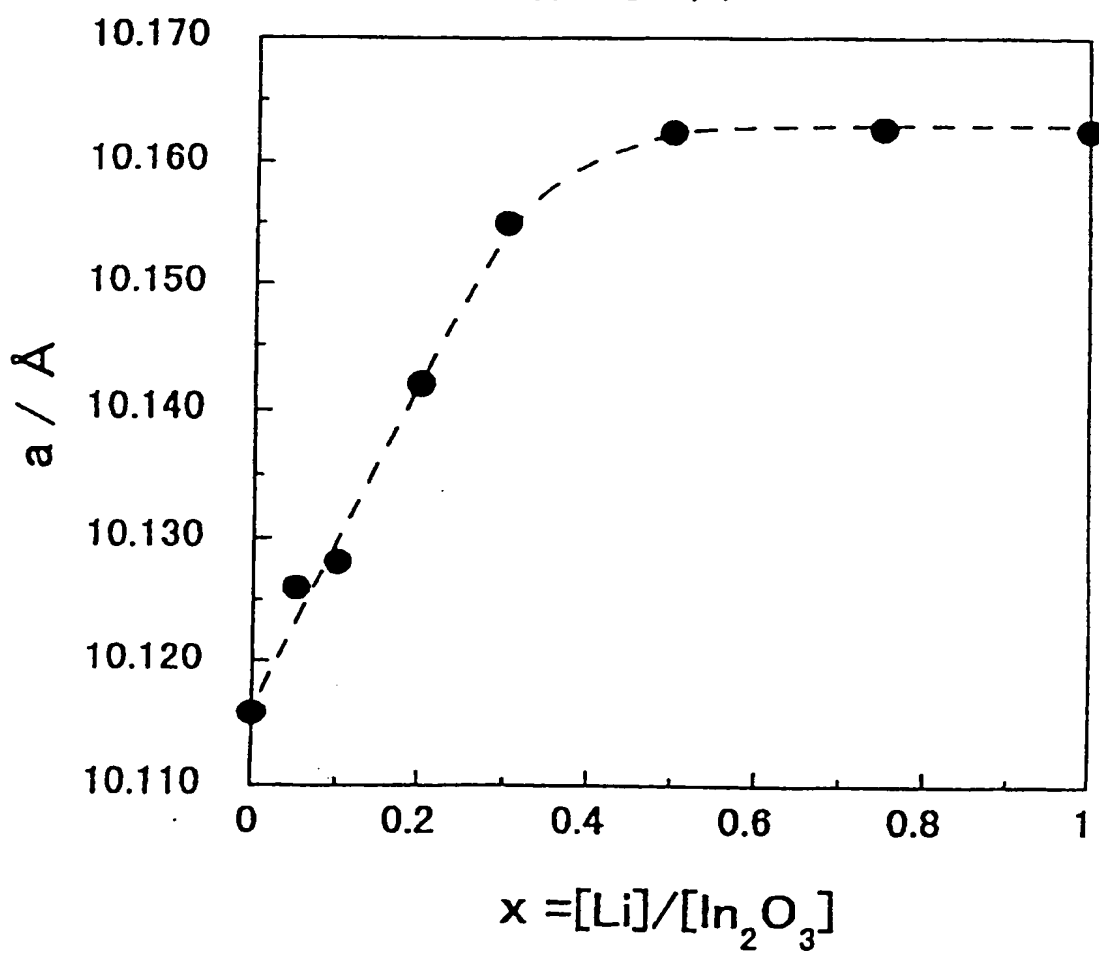
2/19

第 2 図



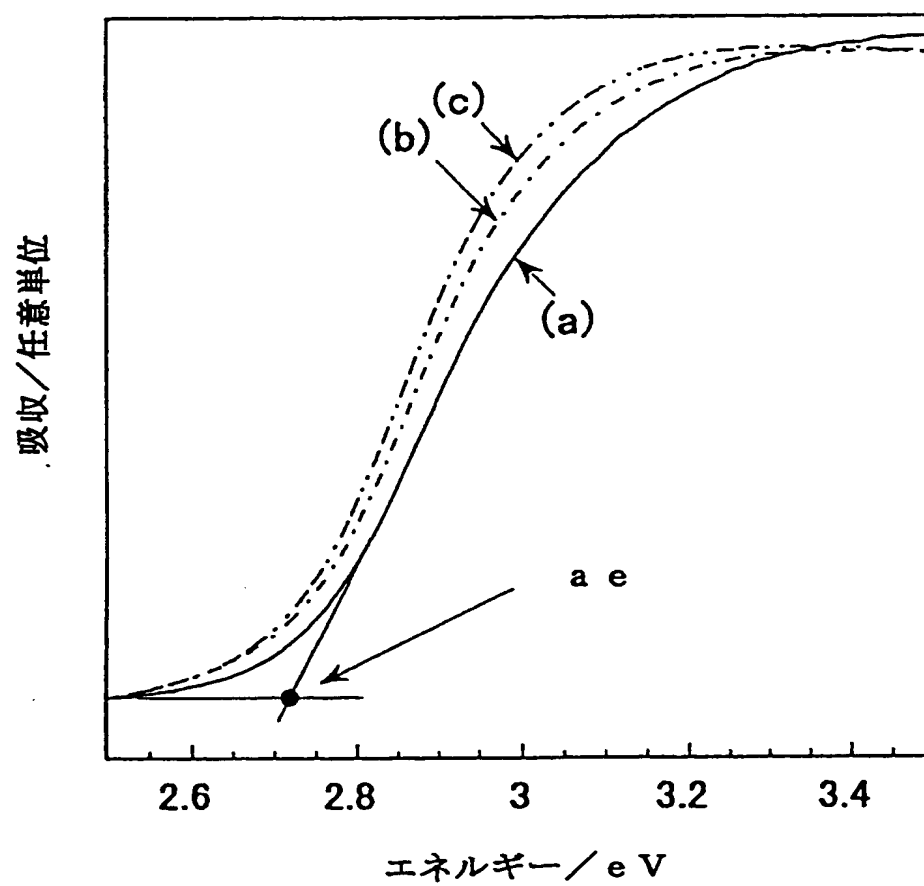
THIS PAGE BLANK (USPTO)

第 3 図



THIS PAGE BLANK (USPTO)

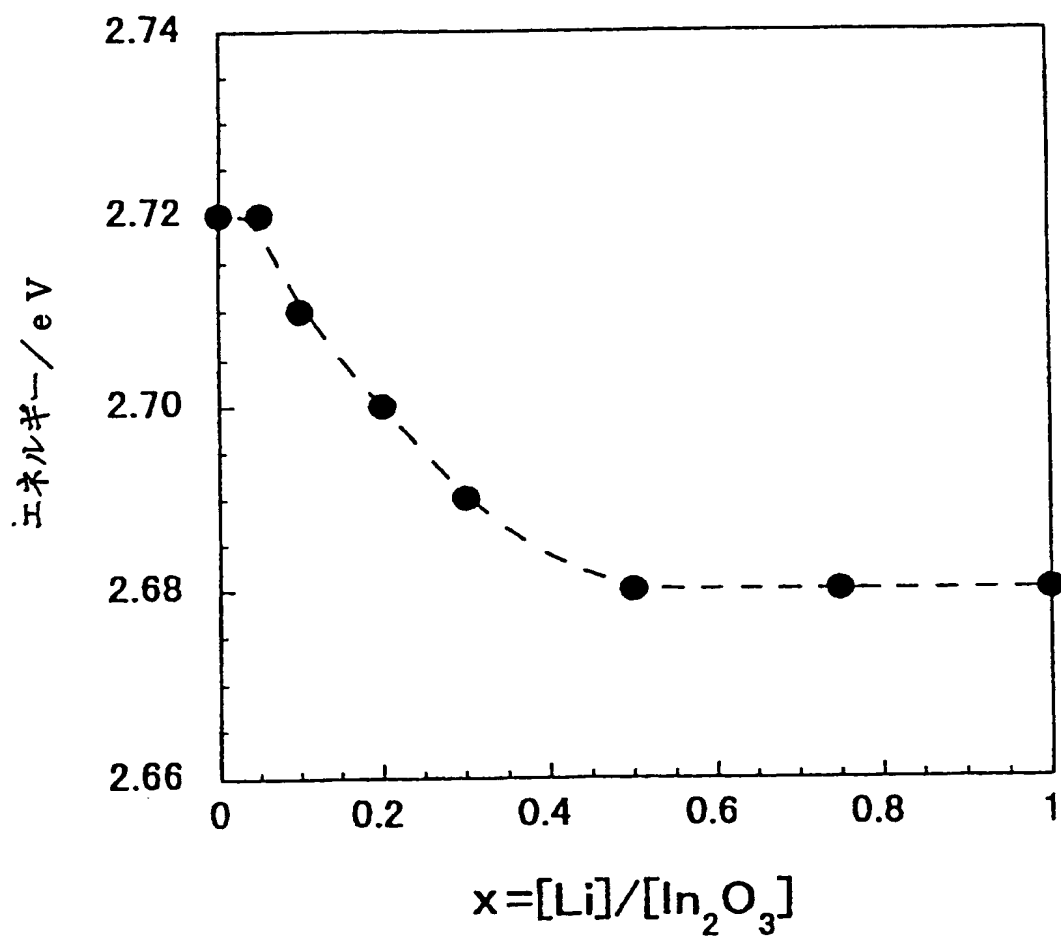
第 4 図



THIS PAGE BLANK (USPTO)

5/19

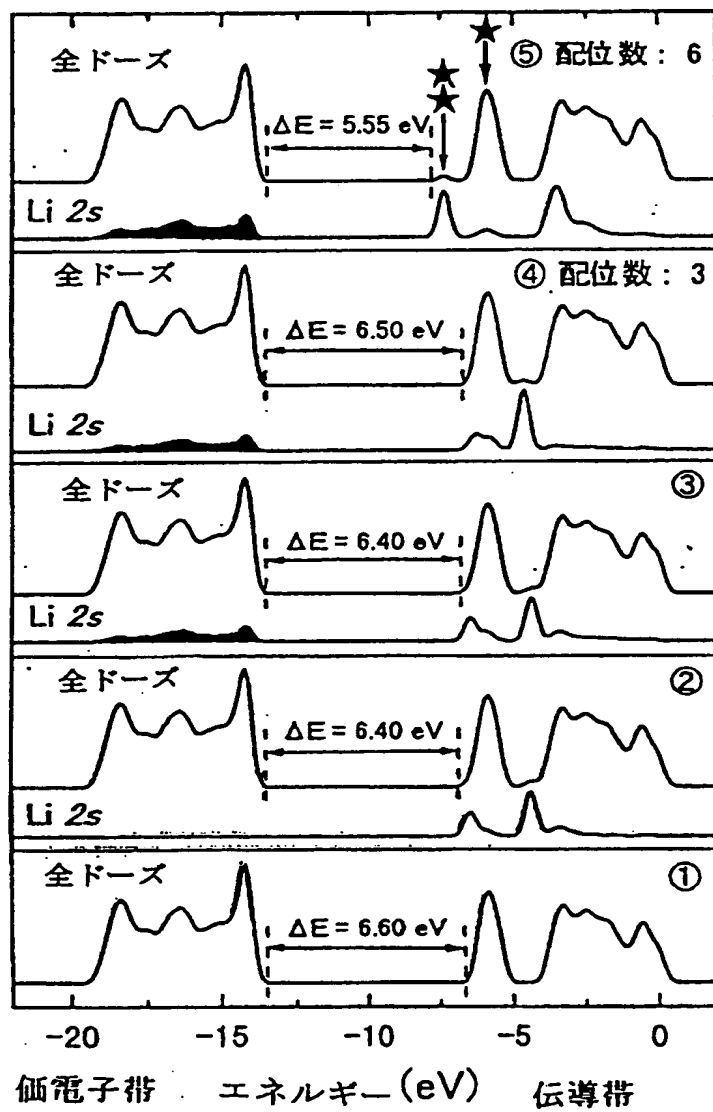
第 5 図



THIS PAGE BLANK (USPTO)

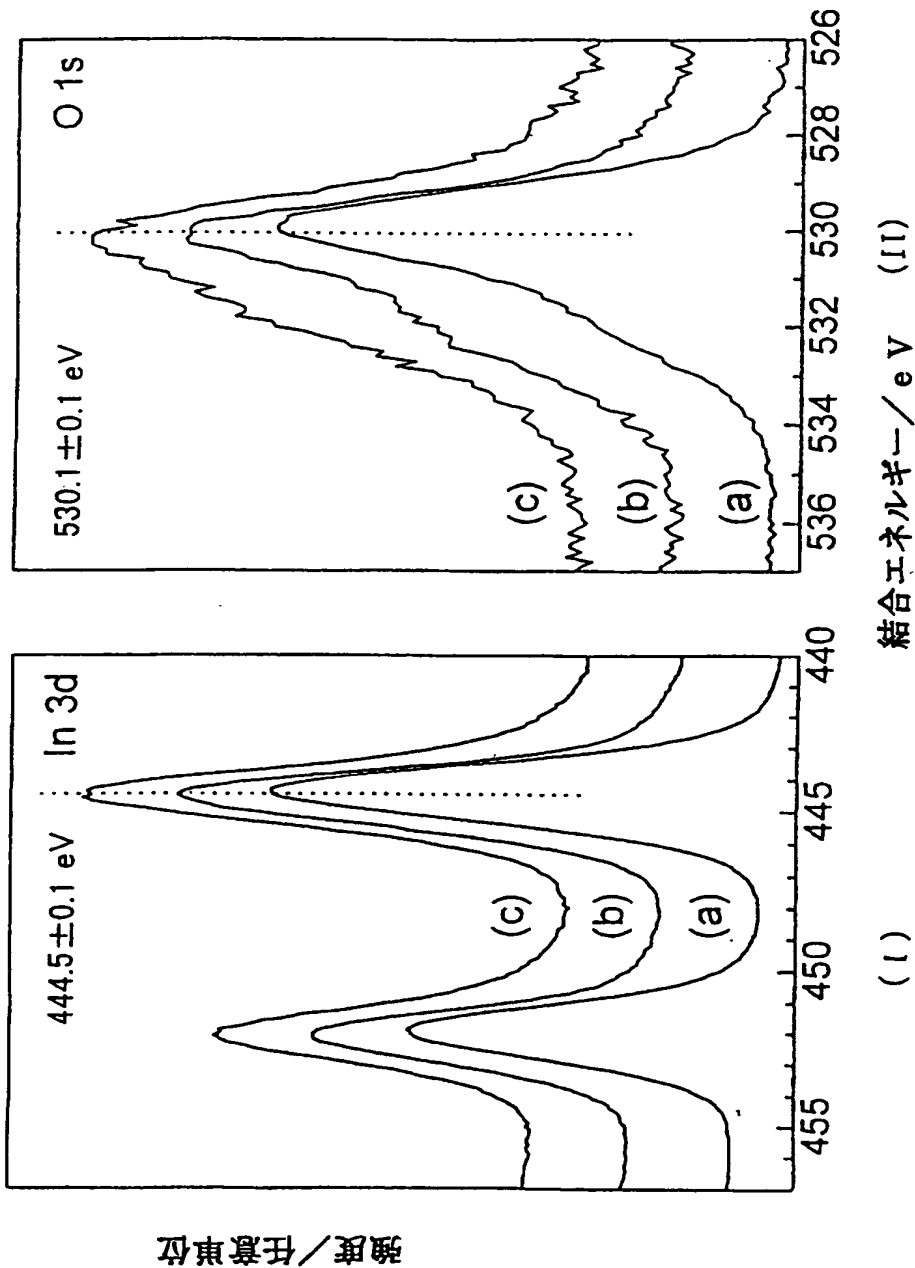
6/19

第 6 図



THIS PAGE BLANK (USPTO)

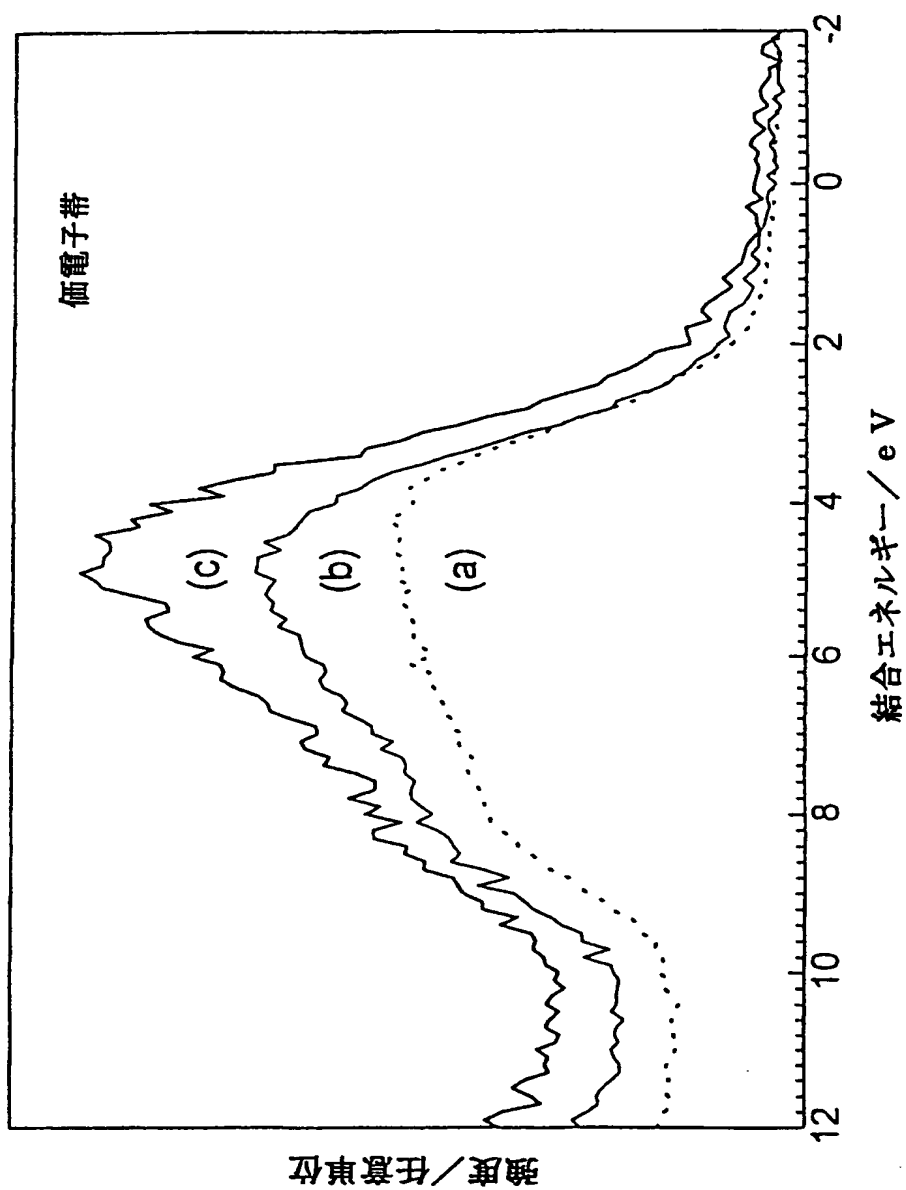
第 7 図



THIS PAGE BLANK (USPTO)

8/19

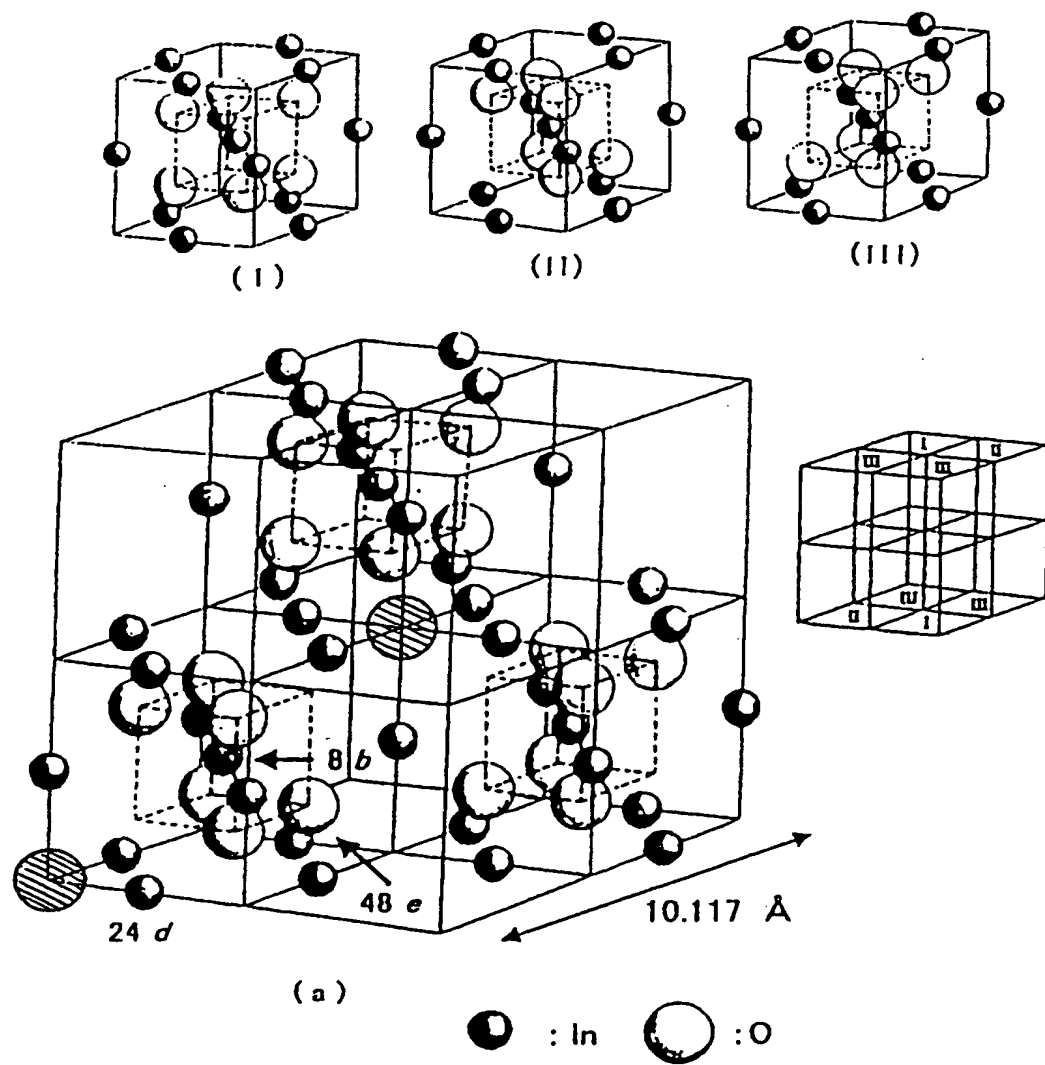
第 8 図



THIS PAGE BLANK (USPTO)

9/19

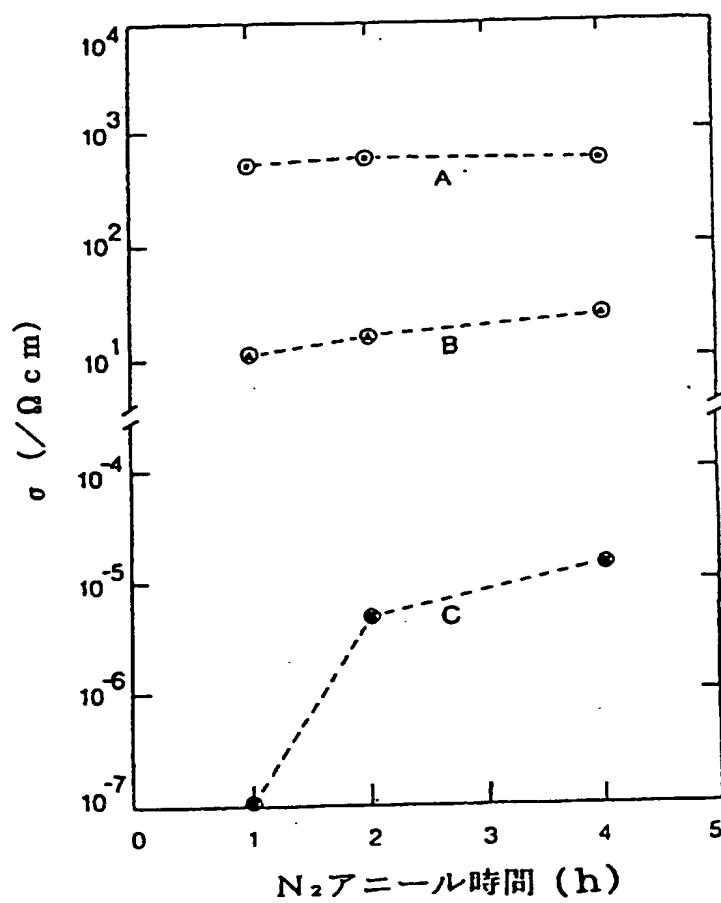
第 9 図



THIS PAGE BLANK (USPTO)

10/19

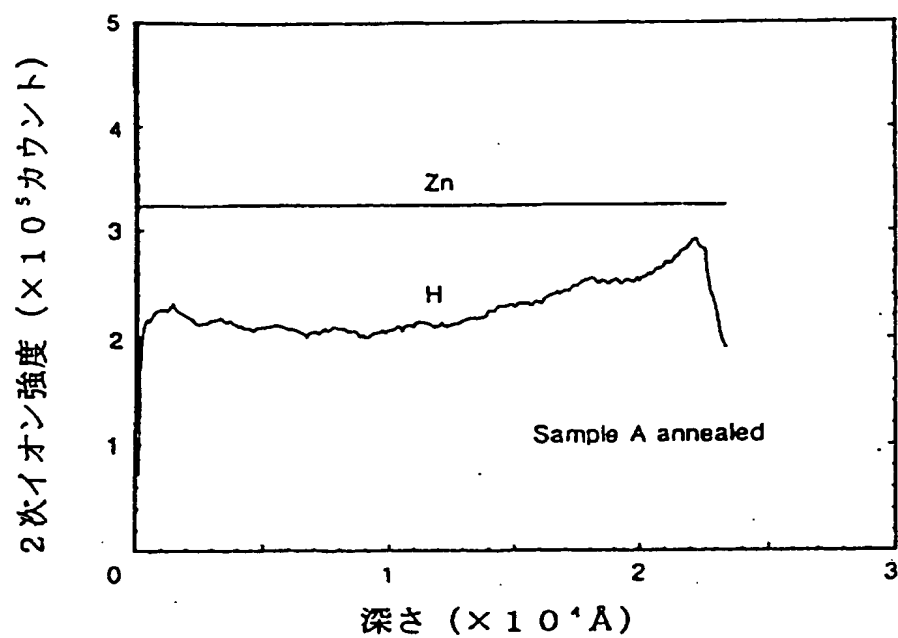
第 10 図



THIS PAGE BLANK (USPTO)

11/19

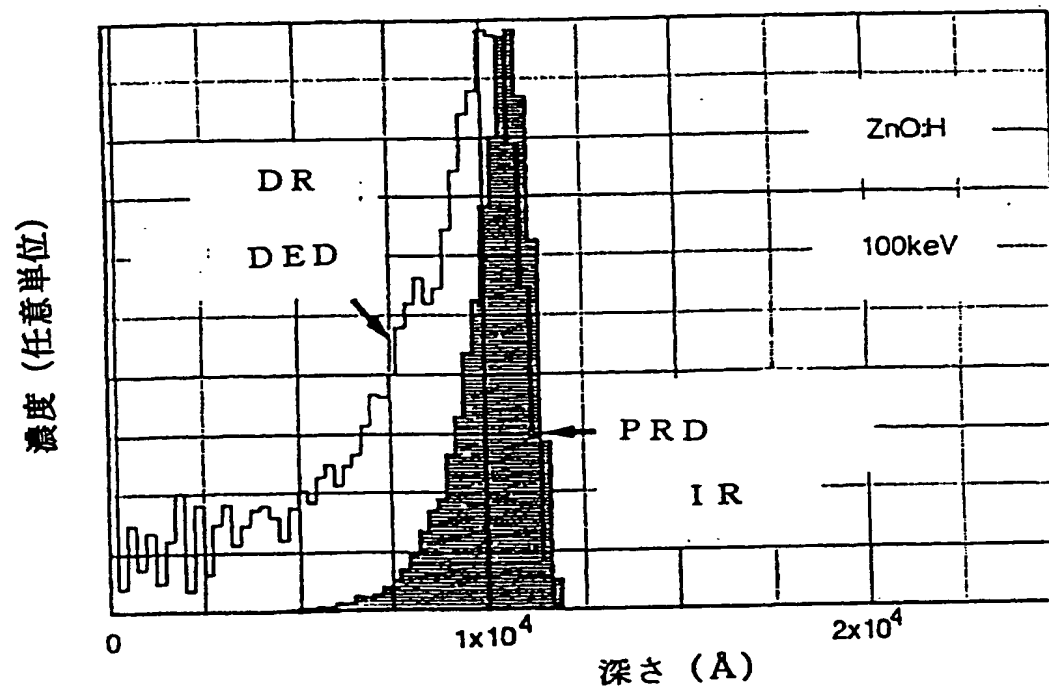
第 11 図



THIS PAGE BLANK (USPTO)

12/19

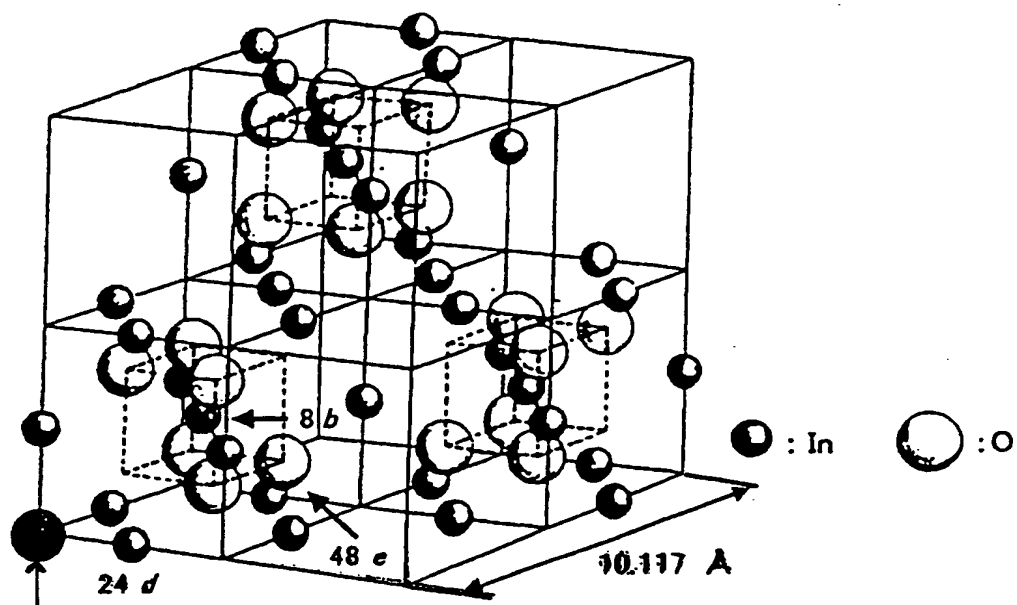
第 12 図



THIS PAGE BLANK (USPTO)

13/19

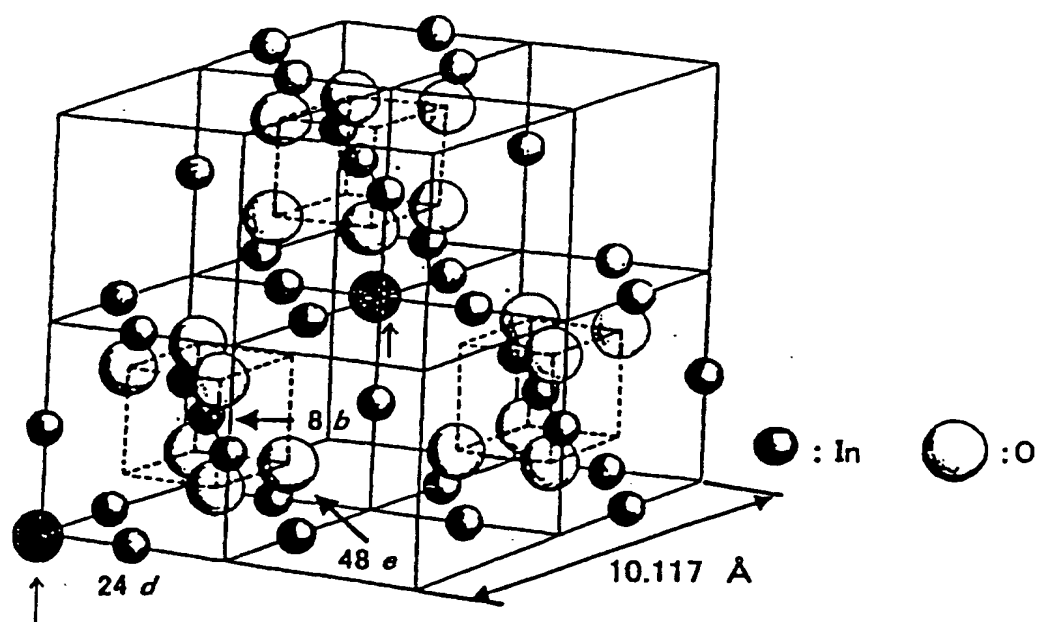
第 13 図



THIS PAGE BLANK (USPTO)

14/19

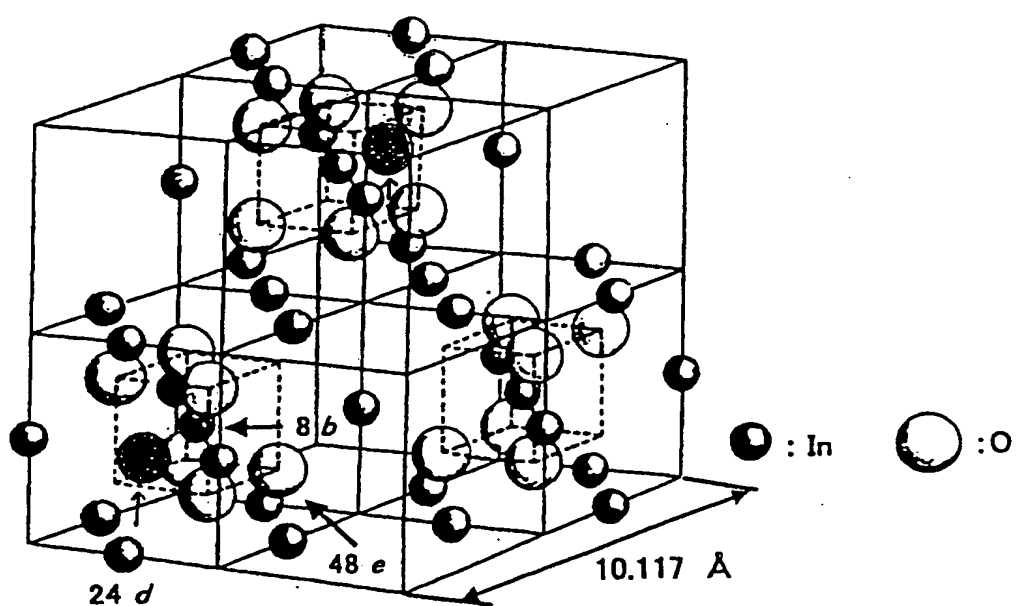
第 14 図



THIS PAGE BLANK (USPTO)

15/19

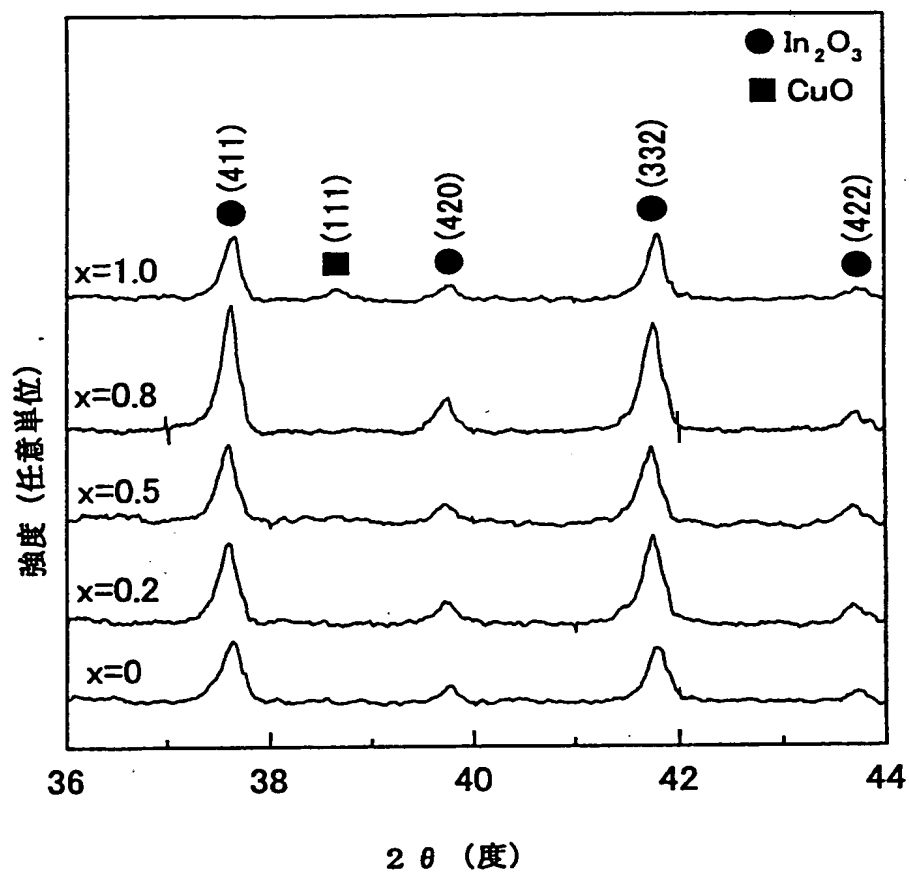
第 15 図



THIS PAGE BLANK (USPTO)

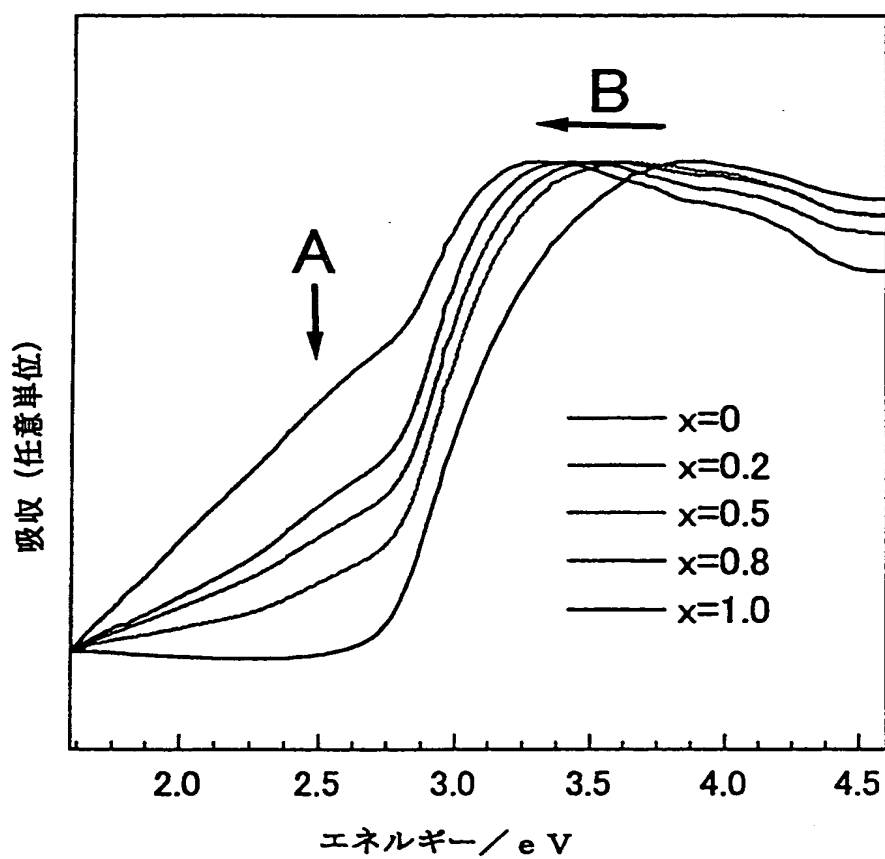
16/19

第 16 図



THIS PAGE BLANK (USP1u)

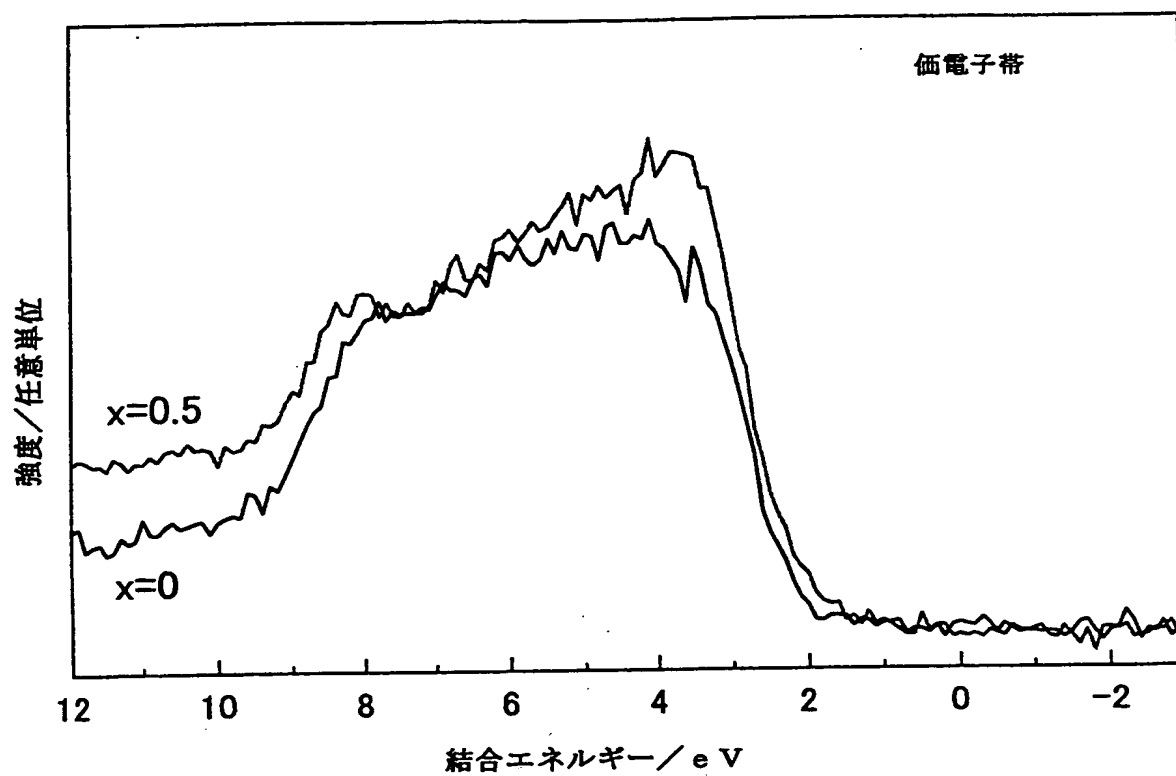
第 17 図



THIS PAGE BLANK (USPTO)

18/19

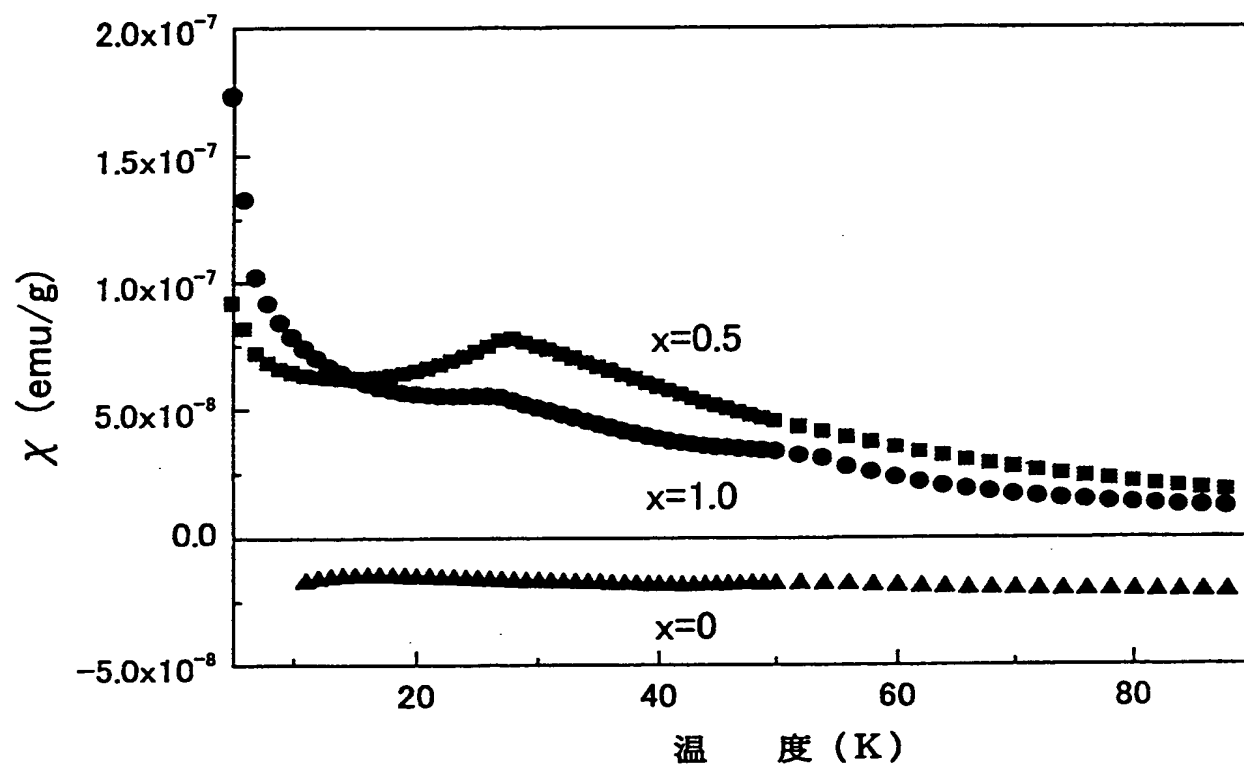
第 18 図



THIS PAGE BLANK (USPTO)

19/19

第 19 図



THIS PAGE BLANK (USPTO)